Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition. Über den Camphocean-dialdehyd

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

FRANZ HÄFLIGER

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1940

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0157

Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition. Über den Camphocean-dialdehyd

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

FRANZ HÄFLIGER

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *F. Bürki.*

Basel, den 19. Dezember 1939.

Prof. Dr. *P. Ruggli*
Dekan.

Herrn *Franz Häfliger* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 19. Dez. 1939 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition.
Über den Camphocean-dialdehyd.

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im organisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

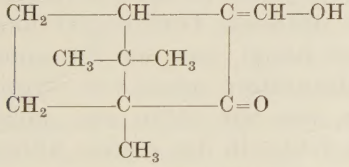
Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIII,
Fasciculus Primus, 1940.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

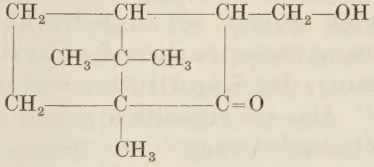
Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition.

Theoretischer Teil.

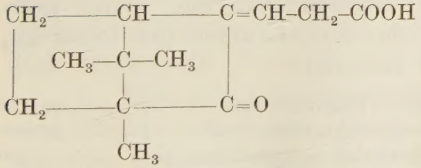
Vor vier Jahren wurde in einer Arbeit von *Rupe*, *Henke* und *Bürki*[1]) bei einer Reihe von Estern optisch aktiver Campherderivate das Gesetz der optischen Superposition untersucht. Diese Arbeit wurde nun fortgesetzt, da die damals erzielten Resultate interessant genug waren, um zu einer Fortsetzung zu ermutigen. Die jetzt benützten Ausgangsmaterialien waren die folgenden:



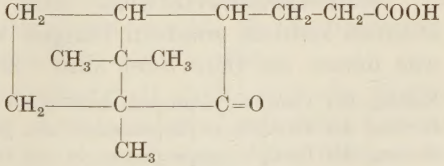
Oxymethylen-campher



Campheryl-carbinol

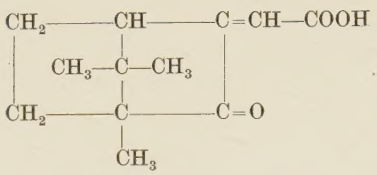


Campheryliden-propionsäure

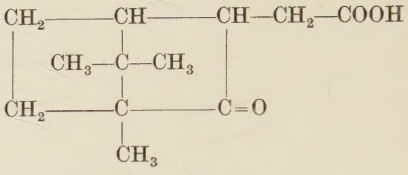


Campheryl-propionsäure

[1]) Helv. **19**, 698 (1936).



Campheryliden-essigsäure



Campheryl-essigsäure

Von der Campheryliden-propionsäure konnten leider keine Ester erhalten werden, da diese Säure nicht in ihr Chlorid überzuführen war. Veresterungen ohne Verwendung des Chlorides führten nicht zum Ziele.

Die Verwendung dieser Campherderivate hat einige Nachteile, wie später noch gezeigt werden soll. Aber wir müssen hier unbedingt starkdrehende Substanzen benützen, da Beobachtungs- und Versuchsfehler damit weniger ins Gewicht fallen. Aus den erwähnten Verbindungen wurden Ester dargestellt, und zwar sowohl solche, bei denen beide Komponenten aktiv sind, wie auch solche, bei denen die eine Komponente racemisch ist, weil nur so die polaren Einflüsse ermittelt werden können. Der Einfachheit halber beschränkten wir uns darauf, wie in der ersten Abhandlung, von den zwei Estern, die mit entgegengesetztem Vorzeichen gleiche Drehung haben, nur den Einen darzustellen.

Würde man einfach die Drehungen der freien Komponenten algebraisch addieren, so käme man zu Werten, die den gefundenen nicht entsprechen. Anders ist das bei den ganz einfachen Estern der Fettreihe, wie sie seinerzeit von *Guye* und *Walden* untersucht worden sind[1]). Dort liessen sich die spezifischen Drehungen zweier Komponenten einfach addieren.

Schon vor längerer Zeit hat *Rosanoff*[2]) sich in einer bemerkenswerten Arbeit so ausgedrückt: „Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hängt von der Zusammensetzung, der Konstitution und der Konfiguration seiner vier Gruppen ab.“ Das ist eigentlich genau dasselbe, was wir unter den „polaren Drehungsbeiträgen“ verstehen, wie das schon in der ersten Abhandlung ausführlich wiedergegeben ist.

Bemerkenswerterweise sind die Drehungsbeiträge keine konstanten Zahlen, sondern hängen von der Konstitution der Ester ab, aus denen sie berechnet sind. Zum Beispiel:

Beitrag der Campheryl-propionsäure aus Campheryl-carbinolester . . . = +52,37°
Beitrag der Campheryl-propionsäure aus β-Campheryl-carbinolester . . . = +26,06°
Beitrag der Campheryl-propionsäure aus Oxymethylen-campherester . . = − 5,70°

[1]) *Landolt*, Das optische Drehungsvermögen, S. 265 (1898).
[2]) Z. physikal. Ch., **56**, 565 (1925).

Der negative Drehungsbeitrag der Campheryl-propionsäure, berechnet aus den Oxymethylen-campherestern ist im höchsten Grade, merkwürdig. Wie kann eine rechtsdrehende Säure einen negativen Drehungsbeitrag geben? Für diese merkwürdige Tatsache besitzen wir keine Erklärung. Wir dachten zuerst an experimentelle Fehler. Eine Drehungsdifferenz des verwendeten *l*- und *d*- Oxymethylen-camphers kommt nach den praktisch identischen Drehwerten des *l*-Oxymethylen-campher-*dl*-Campheryl-propionsäure-esters und des *d*-Oxymethylen-campher-*dl*-Campheryl-propionsäure-esters nicht in Frage. Eine sterische Spaltung der Halbracemate ist nach den Ergebnissen der Verseifungen (siehe im experimentellen Teil) ausgeschlossen. Experimentelle Unzulänglichkeiten scheinen also nicht der Grund dieses negativen Drehungsbeitrages zu sein.

Die bemerkenswerten Unterschiede der Drehungsbeiträge sind schon in der ersten Abhandlung hervorgetreten. Vielleicht dürfte hier der grosse Einfluss der Ketogruppe in Betracht kommen, die in all' diesen Verbindungen sich vorfindet. Eventuell würde es sich zeigen, dass ohne eine solche, die Verhältnisse weniger kompliziert werden[1]).

Drei Erscheinungen waren es, die dann noch störend hervortraten und wohl berücksichtigt werden mussten. Sie kamen in der ersten Untersuchung weniger zur Geltung.

1. Die anomale Rotationsdispersion. Sie trat dort auf, wo man sie erwarten konnte, nämlich bei den Estern mit zwei entgegengesetzt drehenden Komponenten. Im allgemeinen war die Störung nicht bedeutend, und die Drehungen konnten zur Berechnung doch benützt werden.

2. Eine stärkere Störung bedeutete die sterische Spaltung der Halbracemverbindungen, und zwar konnten beide Komponenten spaltend wirken: Oxymethylen-campher oder Campheryl-carbinol auf die racemischen Säuren und umgekehrt auch die optisch aktiven Säuren spaltend auf den racemischen Oxymethylen-campher oder das Campheryl-carbinol. Es musste hier sehr vorsichtig gearbeitet werden, damit auf Grund dieser Erscheinung keine Irrtümer eintraten. Deshalb wurden auch einige Ester dargestellt, die Antipoden zu einzelnen Halbracematen bilden, um so aus dem Vergleich einander entsprechender Ester zu erkennen, ob sie sterisch gespalten wurden. In einigen Fällen wurde durch Verseifung untersucht, ob die ursprünglich racemische Komponente drehend geworden war.

3. Eine rein experimentelle Schwierigkeit stellte sich ein, indem eine Reihe von Estern nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Diese flüssigen Ester liessen sich auch durch Destillation im Hochvakuum nicht vollkommen reinigen, wie die Analysen zeigten.

[1]) Diese Frage soll jetzt experimentell bearbeitet werden.

I. Gesättigte Ester.

a) Aus Campheryl-carbinol und Campheryl-propionsäure.

Tabelle 1.

	$[M]_D^{20}$		Differenz
	Gefunden	Berechnet	
a) Campheryl-carbinol	+ 46,73°	—	—
b) Campheryl-propionsäure	+ 47,50°	—	—
1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure	+114,30°	—	—
2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure	− 9,56°		
3) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-propionsäure	+ 59,54°	+61,93°	− 3,9%
4) *l*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-propionsäure.	− 59,11°	−61,93°	− 4,6%
5) *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure.	+ 43,47°	+52,37°	−17,0%

Wir verwenden durchwegs molekulare Drehungen, da es sich um Verbindungen der gleichen Klasse mit ähnlichen Molekulargewichten handelt.

Wir berechnen nun die Partialdrehungen von Alkohol und Säure in den Estern. Dabei bezeichnen wir den Drehungsanteil des Campheryl-carbinols mit A, den der Campheryl-propionsäure mit B.

Aus 1) + A + B = +114,30°
aus 2) − A + B = − 9,56°
2 B = +104,74°

Drehungsanteil **B** = **+52,37°**
Drehungsanteil **A** = **+61,93°**

Mit diesen Drehungsanteilen prüfen wir nun das Gesetz der Superposition an den Halbracematen, die gewissermassen die Partialdrehungen A bzw. B einzeln enthalten; dies ergibt Tabelle 1.

Das Gesetz der Superposition stimmt für 3) und 4) befriedigend, wenn wir mit den Drehungsanteilen rechnen. Die erhebliche Differenz zwischen berechneter und gefundener Drehung bei 5) veranlasste uns, das Verhalten dieses Esters beim Umkrystallisieren näher zu untersuchen. Wir hatten für den ca. fünfmal umkrystallisierten Ester $[\alpha]_D^{20} = +11{,}20°$ gefunden. Durch Umkrystallisieren aus ziemlich viel Alkohol sank die Drehung auf $[\alpha]_D^{20} = +10{,}30°$ und bei nochmaligem Umkrystallisieren auf $[\alpha]_D^{20} = +9{,}52°$. Damit findet die Differenz

ihre Erklärung in einer sterischen Spaltung des Esters. Von einer Verseifung sahen wir ab, denn diese hätte sicher teilweise Methylencampher geliefert, und ausserdem schien es zweifelhaft, ob die Trennung von unverseiftem Ester sicher gelinge. Das Resultat der Verseifung wäre also nicht eindeutig gewesen.

b) Aus Campheryl-carbinol und Campheryl-essigsäure.

Tabelle 2.

	$[M]_D^{20}$	
	Gefunden	Berechnet
a) Campheryl-carbinol	+ 46,73°	—
b) Campheryl-essigsäure	+ 79,98°	—
1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure . .	+145,04°	—
2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure. . .	+ 21,75°	—
3) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-essigsäure . .	+ 91,25°	+ 61,65°
4) *l*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-essigsäure . .	− 78,30°	− 61,65°
5) *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure . .	+ 96,34°	+ 83,39°

Die Campheryl-carbinol-Campheryl-essigsäure-ester sind alle flüssig und waren deshalb nicht optisch rein zu erhalten. Das geht aus den Drehungen von 3) und 4) hervor, die als Antipoden die gleichen Absolutwerte der Drehung zeigen sollten. Da aber der *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure-ester[1]) über seine höchst bemerkenswerte Krystallmethylalkohol-Verbindung gereinigt werden konnte[1]) und sehr wahrscheinlich auch der *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure-ester ziemlich rein erhalten wurde, rechnen wir wiederum die Drehungsbeiträge aus. Wir bezeichnen den Drehungsanteil der Campheryl-essigsäure mit C. Aus 1) und 2) ergibt sich

Drehungsbeitrag **A** = + **61,65°**
Drehungsbeitrag **C** = + **83,39°**

Einen Anhaltspunkt für die Reinheit der Ester 1) und 2) sehen wir in der guten Übereinstimmung des Drehungsbeitrags des Campheryl-carbinols mit dem Beitrag, wie er sich aus den Campheryl-carbinol-Campheryl-propionsäure-estern ergeben hatte (61,65° und 61,93°). (Siehe S. 56.)

Auf eine Prüfung des Superpositionsprinzips bei den Halbracematen müssen wir hier verzichten, da diese Ester nicht rein erhalten werden konnten.

[1]) Siehe im experimentellen Teil.

II. Einfach ungesättigte Ester.

a) Aus Campheryl-carbinol und Campheryliden-essigsäure.

Tabelle 3.

	$[M]_D^{20}$		Differenz
	Gefunden	Berechnet	
a) Campheryl-carbinol	+ 46,73°	—	—
b) Campheryliden-essigsäure	+ 379,66°	—	—
1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	+ 472,92°	—	—
2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	+ 326,02°	—	—
3) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	+ 70,76°	+ 73,45°	− 3,7%
4) *l*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	− 86,20°	− 73,45°	+ 18%
5) *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	+ 425,14°	+ 399,47°	+ 6,4%

Durch Verseifung von 4) und Polarisation der entstandenen Campheryliden-essigsäure wurde festgestellt, dass dieser Ester eine teilweise sterische Spaltung zu *l*-Campheryl-carbinol-*l*-Campheryliden-essigsäure erlitten hatte. Damit klärt sich die Differenz der Drehwerte von 3) und 4) auf. 4) kann also nicht zur Berechnung der Superposition herangezogen werden, obgleich die Übereinstimmung nicht so übel ist.

Wir berechnen wieder die Drehungsbeiträge, wobei wir den Betrag der Campheryliden-essigsäure mit D bezeichnen.

$$\begin{aligned} \text{Aus 1)} \quad & + A + D = + 472{,}92^0 \\ \text{aus 2)} \quad & - A + D = + 326{,}02^0 \\ & 2\,D = + 798{,}94^0 \end{aligned}$$

Drehungsbeitrag **A** = + **73,45°**
Drehungsbeitrag **D** = + **399,47°**

Mit diesen Drehungsbeiträgen A und D berechnen wir die Drehungen der Ester mit einer aktiven Komponente und vergleichen sie mit den gefundenen Werten (Tabelle 3).

Wir finden hier also wieder eine Bestätigung des Superpositionsprinzipes. Die beobachteten Differenzen sind vielleicht auf eine geringfügige sterische Spaltung der Ester 3) und 5) zurückzuführen.

Vergleichen wir den Drehungsbeitrag A des Campheryl-carbinols, wie wir ihn aus den Campheryliden-essigsäure-estern errechnet haben (+ 73,45°), mit dem aus den gesättigten Campheryl-essigsäure- und Campheryl-propionsäure-estern (61,65° bzw. 61,95°), so begegnen wir hier dem „polaren", drehungserhöhenden Einfluss der ungesättigten

Campheryliden-essigsäure. *Rupe*, *Henke*, *Bürki* fanden als Beitrag des Campheryl-carbinols für Campheryl-carbinol-Bornylen-carbonsäure-ester $+74{,}55^0$.

b) Aus Oxymethylen-campher und Campheryl-propionsäure.

Tabelle 4.

	$[M]_D^{20}$		Differenz
	Gefunden	Berechnet	
a) Oxymethylen-campher	$+157{,}84^0$	—	—
b) Campheryl-propionsäure	$+\ 47{,}50^0$	—	—
1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	$+336{,}37^0$	—	—
2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	$-347{,}78^0$	—	—
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campher-propionsäure	$+336{,}20^0$	$+342{,}07^0$	$-\ 1{,}7\%$
4) *l*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure	$-337{,}92^0$	$-342{,}07^0$	$-\ 1{,}2\%$
5) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	$-\ 3{,}46^0$	$-\ 5{,}70^0$	$-39{,}3\%$

Wir berechnen wiederum die Drehungsbeiträge und bezeichnen den des Oxymethylencamphers mit E.

$$\begin{aligned} \text{Aus 1)} \quad & +E+B = +336{,}37^0 \\ \text{aus 2)} \quad & -E+B = -347{,}78^0 \\ & 2\,B = -\ 11{,}41^0 \end{aligned}$$

$$\text{Drehungsbeitrag } \mathbf{B} = -\ \mathbf{5{,}70^0}$$

$$\text{Drehungsbeitrag } \mathbf{E} = +\mathbf{342{,}07^0}$$

Aus diesen Drehungsbeiträgen B und E berechnen wir die Drehungen der halbracemischen Ester und vergleichen sie mit den experimentell gefundenen Werten (Tabelle 4).

Für die Ester 3) und 4) gilt das Superpositionsprinzip sehr schön, während 5) eine erhebliche Differenz zwischen gefundener und berechneter Drehung zeigt. Nun ist allerdings folgendes zu beachten: Die abgelesene Drehung betrug nur $-0{,}08^0$; die Genauigkeit der Ablesungen an unserem Polarisationsapparat ist $\pm 0{,}02^0$, also 25 % des gemessenen Drehwertes. Die erwähnte Differenz ist also durchaus nicht so gross, wie es auf den ersten Blick erscheint. Dazu kommt noch, dass eine geringe sterische Spaltung eine grosse Wirkung auf die Drehung dieses Esters ausübt, denn bei einer solchen Spaltung müssten Ester entstehen, die viel höher drehen. Wir konnten tatsächlich durch Verseifung eine sterische Spaltung des Oxymethylencamphers nachweisen. Die kleine Drehung ($[\alpha]_D^{20} = +0{,}89^0$) lässt diese Spaltung immerhin nicht als absolut sicher erscheinen.

Am Beispiel des *dl*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-esters zeigt sich in ganz erstaunlicher Weise die rein polare Wirkung des racemischen Oxymethylen-camphers; denn Campheryl-propionsäure allein zeigt $[M]_D^{20} = +47{,}50^0$, während der Ester $[M]_D^{20} = -3{,}46^0$ besitzt.

Interessant ist ferner, dass wir für den Drehungsbeitrag des Oxymethylen-camphers fast den gleichen Wert finden, wie er in der ersten Arbeit[1]) aus den Oxymethylen-campher-Camphan-carbonsäure-estern berechnet wurde (342,07°, damals 346,36°; die Unterschiede betragen ca. 1%).

c) Aus Oxymethylen-campher und Campheryl-essigsäure.

Tabelle 5.

	$[M]_D^{20}$	
	Gefunden	Berechnet
a) Oxymethylen-campher	+157,84°	—
b) Campheryl-essigsäure	+ 79,98°	—
1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure	+463,43°	—
2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure	−205,86°	—
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-essigsäure	+234,48°	+334,65°
4) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure	− 74,53°	+128,78°

Die Ester 3) und 4) waren weitgehend gespalten worden. Die Campheryl-essigsäure aus der Verseifung von 3) zeigte $[\alpha]_D^{20} = -24{,}66^0$ (reine Campheryl-essigsäure $[\alpha]_D^{20} = -38{,}06^0$). Der Oxymethylen-campher aus der Verseifung von 4) besass $[\alpha]_D^{20} = -49{,}52^0$ (reiner Oxymethylen-campher $[\alpha]_D^{20} = +87{,}69^0$).

Wir können hier also nur die Drehungsanteile von Oxymethylen-campher und Campheryl-essigsäure berechnen, ohne die Richtigkeit des Superpositionsprinzips zu prüfen.

$$\text{Aus 1)} \quad +E+C = +463{,}43^0$$
$$\text{aus 2)} \quad -E+C = -205{,}86^0$$
$$2\,C = +257{,}57^0$$
$$\text{Drehungsbeitrag } \mathbf{C} = \mathbf{+128{,}78^0}$$
$$\text{Drehungsbeitrag } \mathbf{E} = \mathbf{+334{,}65^0}$$

Den Drehungsbeitrag E des Oxymethylen-camphers finden wir in guter Übereinstimmung mit dem aus den Oxymethylen-campher-Campheryl-propionsäure-estern berechneten Wert (+342,07°) und dem Wert aus den Oxymethylen-campher-Campher-carbonsäure-estern (346,36°).

Im Beitrag der Campheryl-essigsäure ($E = 128{,}78^0$) zeigt sich der „polare Einfluss" des Oxymethylen-camphers in einer Drehungs-

[1]) loc. cit. S. 702.

erhöhung von 45,39° gegenüber dem Wert, wie er sich aus den Campheryl-carbinol-Campheryl-essigsäure-estern ergibt (83,39°).

III. Doppelt ungesättigte Ester.

Aus Oxymethylen-campher und Campheryliden-essigsäure.

Tabelle 6.

	$[M]_D^{20}$		Differenz
	Gefunden	Berechnet	
a) Oxymethylen-campher	+157,84°	—	—
b) Campheryliden-essigsäure	+379,66°	—	—
1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	+864,72°	—	—
2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	+ 6,22°	—	—
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	+348,79°	+429,25°	−18,7%
4) *l*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	−340,34°	−429,25°	−20,7%
5) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	+459,26°	+435,47°	+ 5,5%

Die gut übereinstimmenden Werte für 3) und 4) bieten keinen Grund zur Annahme, dass diese Ester sterisch gespalten worden wären.

Wir berechnen wieder unsere Drehungsbeiträge für Oxymethylen-campher und Campheryliden-essigsäure (E = Oxymethylen-campher).

$$\begin{aligned} \text{Aus 1)} \quad & + E + D = +864{,}72^0 \\ \text{aus 2)} \quad & - E + D = + \ 6{,}22^0 \\ & 2\,D = +870{,}94^0 \end{aligned}$$

Drehungsanteil **D** = **+435,47°**
Drehungsanteil **E** = **+429,25°**

Wir vergleichen nun wieder die aus diesen Beiträgen berechneten Drehungen mit den experimentell gefundenen Werten für die Halbracemate und kommen zu Tabelle 6.

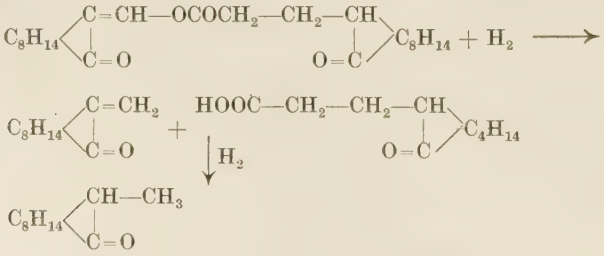
Während für den *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester die Übereinstimmung befriedigend ist, zeigen die beiden andern Ester erhebliche Differenzen zwischen gefundener und berechneter Drehung. Wir versuchen nun einmal, mit dem Beitrag des Oxymethylen-camphers zu rechnen, wie er sich aus den Oxymethylen-campherestern mit gesättigter Säure ergeben hat (Mittelwert von 342,07° und 334,65° = 338,36°).

	Gefunden	Berechnet	Differenz
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	$+348{,}79^0$	$+338{,}36^0$	+3,1%
4) *l*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	$-340{,}34^0$	$-338{,}36^0$	+0,6%

Es ergibt sich auf diese Art gute Übereinstimmung. Wiederum haben wir hier den enormen Einfluss der ungesättigten Verbindung.

Hydrierungen.

Die ungesättigten Ester wurden katalytisch hydriert. Die Campheryl-carbinol-Campheryliden-essigsäure-ester liessen sich glatt mit Nickelkatalysator nach *H. Rupe* hydrieren. Für die Oxymethylen-campher-ester musste nach den Erfahrungen von *Rupe* und *Lenzlinger*[1]) sowie *Rupe, Henke* und *Bürki*[2]) ein anderes Verfahren angewendet werden. Denn die Oxymethylen-campher-ester werden in wässrig-alkoholischer Lösung verseift, aber wasserfrei arbeitet unser Nickelkatalysator nicht gut. Wir führten die Hydrierungen deshalb in absolutem Essigester mit Palladiumschwarz durch. Aber auch so verliefen sie nicht glatt. Häufig wurde beim Aufarbeiten der Hydrierungsprodukte Methylcampher und Campheryl-essig- oder Campheryl-propionsäure gefunden. Da in Abwesenheit von Wasser gearbeitet wurde, müssen wir folgenden Reaktionsverlauf annehmen[3]):



Diese Spaltung trat besonders bei den Druckhydrierungen hervor, wir mussten aber die meisten Oxymethylen-campher-ester unter Druck hydrieren.

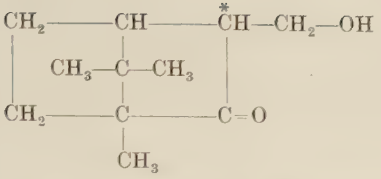
Durch die Hydrierung des Oxymethylen-camphers und der Campheryliden-essigsäure entsteht je ein neues, asymmetrisches Kohlenstoffatom (*). Das Campheryl-carbinol und die Campheryl-essigsäure können also in je zwei diastereomeren Formen auftreten.

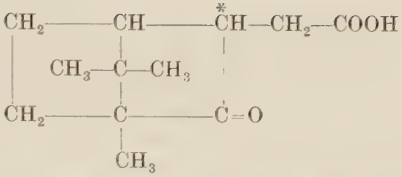
---

[1]) Helv. **18**, 260 (1935).

[2]) l. c. 724.

[3]) Über ein analoges Verhalten des Picrocrocins vgl. *R. Kuhn, Moewus* und *Wendt*, B. **72**, 1702 (1939).





Beim Campheryl-carbinol sind die beiden Formen bekannt: α- und β-Campheryl-carbinol[1]). Von der Campheryl-essigsäure ist nur die eine Form bekannt. *Rupe*, *Werder* und *Takagi*[2]) untersuchten die Campheryl-essigsäure speziell auf ihre Einheitlichkeit, konnten jedoch die zweite Form nicht auffinden. Wir haben gute Gründe zur Annahme, dass in einigen unserer Hydrierungsprodukte Ester der zweiten, diastereomeren Campheryl-essigsäure vorliegen. Wir erhielten beim Verseifen des Hydrierungsproduktes des *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-esters tatsächlich auch eine Campheryl-essigsäure, die eine spezifische Drehung von $-44{,}64^0$ aufwies. (Gewöhnliche Campheryl-essigsäure zeigt $[\alpha]_D^{20} = +38{,}06^0$.)

Da wir jedoch nur kleine Mengen Hydrierungsprodukte in Händen hatten, war es uns nicht möglich, diese Säure auch aus andern Estern darzustellen und die angegebene Drehung weiter festzustellen. Wir möchten deshalb nicht mit Sicherheit behaupten, dass dies die zweite diastereomere Campheryl-essigsäure sei. Aus Substanzmangel war es uns auch nicht möglich, aus dieser Säure durch Verestern mit Campheryl-carbinol den hydrierten Ester zu synthetisieren.

1. Campheryl-carbinol-Campheryl-propionsäure-ester, dargestellt durch Hydrierung von Oxymethylen-campher-Campheryl-propionsäure-estern.

	$[M]_D^{20}$
1) Hydrierung von *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	$+199{,}38^0$
2) Hydrierung von *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	$-147{,}26^0$
3) Hydrierung von *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure	$+194{,}19^0$
4) Hydrierung von *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	$-183{,}27^0$

Betrachten wir zunächst das Hydrierungsprodukt von *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester Nr. 1, so fällt sofort die wesentlich höhere Drehung auf, die dieser Campheryl-carbinolester gegenüber dem synthetisch dargestellten *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester aufweist ($[M]_D^{20} = -199{,}38^0$ gegenüber $[M]_D^{20} = 114{,}30^0$). Welches ist der Grund dieser Drehungssteigerung? Die gleiche Campheryl-propionsäure wurde in beide

[1]) *Rupe* und *Lenzlinger*, l. c. [2]) Helv. **1**, 319 (1918).

Ester eingeführt, kann also nicht verantwortlich sein für den Unterschied der Drehung. Das Campheryl-carbinol hingegen wurde in den synthetischen Ester als solches eingeführt, während es im hydrierten Ester aus Oxymethylen-campher entstand. Das Campheryl-carbinol muss infolgedessen der Grund der höheren Drehung sein. Nun kennen wir aber die beiden möglichen, diastereomeren Formen des Campheryl-carbinols, das α- und das β-Campheryl-carbinol. Wenn nun der hydrierte Ester verschieden vom synthetisch dargestellten *d*-α-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester ist, so kann er nur der *d*-β-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester sein. Eine andere Möglichkeit gibt es nicht. Zum Beweis stellten wir β-Campheryl-carbinol nach *Rupe* und *Lenzlinger*[1]) dar und veresterten dieses mit *d*-Campheryl-propionsäure. Der so dargestellte *d*-β-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester besass $[M]_D^{20} = + 198{,}15^0$ (gegen $199{,}38^0$ des Hydrierungsproduktes). Der Mischschmelzpunkt der beiden Ester gab keine Depression. Die Identität der beiden Ester ist also erwiesen. Es steht somit eindeutig fest, dass bei der Hydrierung des *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-esters der *d*-β-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester gebildet wird; dies bedeutet eine überraschende und interessante Tatsache. Denn bei der direkten katalytischen Hydrierung des Oxymethylen-camphers selbst entsteht nur eine sehr kleine Menge (1—2 %) der β-Form.

Was die übrigen Ester anbetrifft, so müssen wir ihnen wegen ihrer hohen Drehungen ebenfalls als die eine Komponente β-Campheryl-carbinol zuweisen. Infolge der schweren Zugänglichkeit des β-Campheryl-carbinols mussten wir von einem direkten Beweis durch Synthese absehen.

Bei den Hydrierungsprodukten der Halbracemate ist mit grosser Wahrscheinlichkeit sterische Spaltung eingetreten; nur so lassen sich die Drehungen erklären, die nahe an die der *d,d*-Verbindung herankommen.

Rechnen wir nun aus 1) und 2) die Drehungsbeiträge aus, so finden wir folgendes:

Drehungsbeitrag des β-Campheryl-carbinols = **+173,32°**
Drehungsbeitrag der Campheryl-propionsäure = **+ 26,06°**

Hier wird wieder deutlich die Verschiedenheit des Drehungsbeitrages der Campheryl-propionsäure sichtbar, je nachdem eine stärker oder schwächer drehende Hydroxylkomponente mit ihr verestert ist (vgl. die oben angegebenen Zahlen, dort: 52,37°).

2. Campheryl-carbinol-Campheryl-essigsäure-ester, dargestellt durch Hydrierung von Oxymethylen-campher-Campheryl-

[1]) loc. cit.

essigsäure-estern, Campheryl-carbinol-Campheryliden-essigsäure-estern und Oxymethylen-campher-Campheryliden-essigsäure-estern.

Hydrierungsprodukte von:

	$[M]_D^{20}$
1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	$+319{,}76^0$
2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . .	$-82{,}93^0$

Der hydrierte Ester Nr. 1 konnte nicht krystallisiert erhalten werden, sein Drehwert ist folglich nicht ganz sichergestellt. Rechnen wir die Drehungsbeiträge aus den beiden Estern aus, so finden wir folgende Zahlen:

Drehungsbeitrag des Campheryl-carbinols = $+201{,}34^0$
Drehungsbeitrag der Campheryl-essigsäure = $+118{,}42^0$

Als Drehungsbeitrag der Campheryl-essigsäure hatten wir aus den Oxymethylen-campher-Campheryl-essigsäure-estern $+128{,}78^0$ gefunden, also besteht annähernd Übereinstimmung mit dem jetzt berechneten Wert.

Aus dem hohen Beitrag des Campheryl-carbinols und der Verschiedenheit der synthetisch dargestellten und der durch Hydrierung erhaltenen Ester müssen wir schliessen, dass hier wieder *β*-Campheryl-carbinol-ester entstanden sind. Die gleiche Campheryl-essigsäure war ja in die genannten Ester eingeführt worden.

Hydrierungsprodukte von:

	$[M]_D^{20}$
1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	$+282{,}88^0$
2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	$+36{,}71^0$
3) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester	$+267{,}33^0$
4) *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	$+249{,}29^0$

Bei der Hydrierung des *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-esters fanden wir zwei isomere Reduktionsprodukte. Sonst verliefen alle andern Hydrierungen einheitlich, wenigstens soweit wir entscheiden können. Es wäre denkbar, dass eine zweite Form in sehr untergeordneter Menge entsteht, die aber nicht aufzufinden war.

Was nun die beiden Formen anbetrifft, die wir durch Reduktion des *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-esters erhalten haben, so erhebt sich die Frage, worauf ihre Verschiedenheit beruht. Das Campheryl-carbinol war schon im unhydrierten Ester vorhanden, die Campheryl-essigsäure hingegen entstand während der Reduktion und kann zwei diastereomere Formen bilden. Der flüssige Ester, der überwiegend entstand, muss iden-

tisch sein mit dem synthetisch dargestellten Campheryl-carbinol. Campheryl-essigsäure-ester; er zeigte auch jene merkwürdige Krystall-methylalkohol-Verbindung. Der feste Ester vom Smp. 150° (Nr. 1) muss der Campheryl-carbinolester der zweiten, diastereomeren Campheryl-essigsäure sein. Wie weiter oben schon erwähnt, gelang es leider nicht, die zweite Campheryl-essigsäure einwandfrei zu charakterisieren.

Der Ester Nr. 2 war nicht zum Krystallisieren zu bringen, seine Drehung ist also mit einiger Vorsicht zu bewerten.

Aus den Drehwerten der hydrierten Halbracemate müssen wir schliessen, dass diese teilweise sterisch gespalten worden sind. Eine Nachprüfung durch Verseifung musste aus Materialmangel unterbleiben. Die Annahme der sterischen Spaltung ist sofort erklärlich, wenn das Verhalten der andern Campheryl-essigsäure-ester betrachtet wird, von denen die Oxymethylen-campher-ester sehr weitgehend gespalten wurden.

Da wir das Hydrierungsprodukt des *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-esters nicht eindeutig der einen oder der andern Campheryl-essigsäure zuordnen können und seine optische Reinheit nicht sichergestellt ist, so können wir in diesem Fall auch keine Beiträge berechnen.

Hydrierungsprodukte von:

	$[M]_D^{20}$
1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . .	+ 382,05°
2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . .	− 47,74°
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d*,*l*-Campheryliden-essigsäure-ester. . .	+ 284,36°
4) *d*,*l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester. . .	+ 328,21°

Der Ester Nr. 1 ist verschieden sowohl vom synthetisch dargestellten *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure-ester, wie auch von den Hydrierungsprodukten des *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-esters und des *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-esters. Deshalb und wegen seiner hohen Drehung glauben wir, dass in ihm der *β*-Campheryl-carbinolester der zweiten Campheryl-essigsäure vorliegt. Aus den gleichen Gründen nehmen wir das Entsprechende für das Hydrierungsprodukt Nr. 2 an.

Die Drehungen der Halbracemverbindungen zwingen wieder zur Annahme, dass bei ihnen sterische Spaltung eingetreten ist. Auch hier war es uns aus Substanzmangel nicht möglich, durch die Verseifung den Beweis für die Spaltung zu erbringen.

Rechnen wir die Drehungsbeiträge aus den Estern Nr. 1 und Nr. 2 aus, so erhalten wir folgende Werte:

Beitrag des Campheryl-carbinols = + **214,90°**
Beitrag der Campheryl-essigsäure = + **167,15°**

Aus den Hydrierungsprodukten der Oxymethylen-campher-Campheryl-essigsäure-ester hatten wir als Beitrag des Campheryl-carbinols + 201,34° gefunden, also einen ähnlichen Wert wie oben. Das bestätigt uns in der Annahme, dass die beiden Reihen von Hydrierungsprodukten dem β-Campheryl-carbinol zuzuordnen sind.

Der hohe Beitrag der Campheryl-essigsäure deutet gleichfalls auf die zweite Form hin, denn aus den synthetischen Campheryl-carbinol-Campheryl-essigsäure-estern hatten wir als Beitrag der Campheryl-essigsäure + 83,39° berechnet.

In der ersten Arbeit[1]) war es gelungen, aus den hydrierten Estern die Drehungsbeiträge der einzelnen Asymmetriezentren zu berechnen. Dies war uns im Verlaufe dieser Untersuchung nicht möglich, weil wir wegen der sterischen Spaltung der meisten Halbracemverbindungen deren Drehwerte nicht zur Rechnung verwenden konnten.

Rotationsdispersion.

Wir haben bei 14 Estern die Rotationsdispersion für sechs Wellenlängen bestimmt, vor allem für diejenigen Ester, bei denen die beiden Drehungskomponenten verschiedenes Drehungsvorzeichen haben. Zum Vergleich bestimmten wir noch die Rotationsdispersion für vier Ester, deren Komponenten im gleichen Sinne drehen.

Die Drehungen wurden für folgende Linien bestimmt:

H_C	Ca	D	Hg	Cu	H_F
6563 Å	6162 Å	5893 Å	5460,7 Å	5150,6 Å	4861 Å

Aus den spezifischen Drehungen bestimmten wir die Konstanten der Rotationsdispersion:

1) Die Wellenlänge der Absorption λ_0^2 aus allen 6 Werten[2]) und nach der Endgliederformel (H_C- und H_F-Linie) berechnet.

2) Die charakteristische Wellenlänge λ_α aus der eingliedrigen Formel von *Drude*

$$\left(\lambda_\alpha^2 = \lambda_0^2 + \frac{K_0}{[\alpha]_F - [\alpha]_C}\right).$$

3) Das Produkt der Rotationsdispersion P. R. D.[3]).

4) K_0, das Mass für den Absolutwert der Drehung aus der *Drude*'schen Formel berechnet.

5) Den Dispersionsquotient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$.

Aus K_0 und λ_0^2 wurden dann $[\alpha]_C$ und $[\alpha]_F$ aus der *Drude*'schen Formel berechnet[4]).

[1]) loc. cit., S. 708. [2]) *Rupe*, A. **420**, 1 (1920). [3]) *Rupe*, A. **428**, 188 (1922).

[4]) Wir möchten unsern herzlichsten Dank Herrn Prof. Dr. *F. Bürki* aussprechen. der uns bei der Berechnung der Konstanten weitgehend unterstützte und dieser Arbeit grosses Interesse entgegenbrachte.

Wir haben im ganzen vier Fälle von deutlich erkennbarer Anomalie aufgefunden (Nr. 2, 9, 10 und 14, Tabelle C). Es handelt sich immer um intramolekulare, komplexe Anomalie. Eine totale, extramolekulare Anomalie[1]) wurde nicht beobachtet.

Es fiel uns auf, dass drei der Ester mit anomaler Rotationsdispersion ganz gesättigt sind (Nr. 2, 10, 14), während nur ein einziger (Nr. 9) aus zwei ungesättigten Komponenten besteht. Wir hatten gerade bei den ungesättigten Estern dieses Phänomen der Anomalie erwartet. Es gilt eben immer noch der Satz von *Tschugaeff*[2]): „Bei der extramolekularen Superposition wird die Anomalie in einem bestimmten Konzentrationsgebiet regelmässig auftreten müssen, wogegen man bei der intramolekularen Superposition an die stoechiometrischen Verhältnisse, in welchen die das betreffende Molekül bildenden Radikale in Verbindung treten, angewiesen ist. Selbstverständlich ist es die Sache eines reinen Zufalls, wenn die absoluten Drehungswerte und die Dispersionsverhältnisse so ausfallen, dass die beiden sich addierenden Kurven eine typische anomale Dispersionskurve ergeben."

Es sei hier noch als erwähnenswert bemerkt, dass sämtliche Oxymethylen-campher-Campheryliden-essigsäure-ester schwach, aber deutlich gelb gefärbt sind. Hier wäre also eventuell der *Cotton*-Effekt zu erwarten gewesen. Einer dieser Ester, der *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester wurde spektroskopisch im sichtbaren Gebiet untersucht[3]). Es zeigte sich, dass bei 4500 Å eine Absorptionsbande beginnt. Bis zu dieser Wellenlänge zeigt die Rotationsdispersion noch keinen *Cotton*-Effekt (vgl. die Kurven).

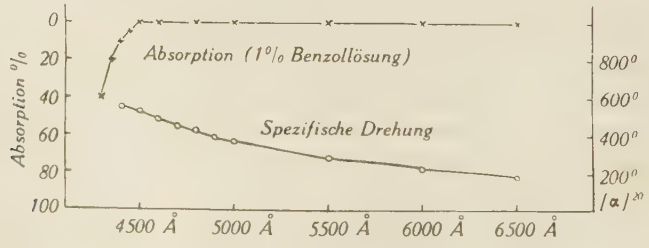


Fig. 1.

Absorption und Rotationsdispersion des d-Oxymethylen-campher-d-Campheryliden-essigsäure-esters.

[1]) *L. Tschugaeff*, B. **44**, 2023 (1911).

[2]) loc. cit., S. 2025.

[3]) Diese Messungen wurden in der physikalischen Anstalt durchgeführt. Wir möchten Herrn Prof. Dr. *A. Hagenbach* auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen bestens danken.

Tabelle A.

Abgelesene Drehungen. 10-proz. Benzollösung.

	l	d_4^{20}	α_C^{20}	α_{Ca}^{20}	α_D^{20}	α_{Hg}^{20}	α_{Cu}^{20}	α_F^{20}
1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	½ dm	0,8935	+0,95°	+1,13°	+ 1,30°	+ 1,68°	+ 2,15°	+ 2,58°
2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	1 dm	0,8936	- 0,19°	− 0,20°	− 0,22°	− 0,25°	− 0,28°	− 0,31°
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	½ dm	0,8934	+2,89°	+3,41°	+ 3,85°	+ 4,78°	+ 5,88°	+ 6,93°
4) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	1 dm	0,8941	− 6,20°	- 7,22°	− 8,05°	− 9,83°	− 11,78°	− 13,57°
5) Hydr. *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	1 dm	0,8939	− 2,69°	- 3,07°	− 3,39°	− 4,02°	− 4,67°	− 5,20°
6) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	½ dm	0,8942	+4,30°	+5,05°	+ 5,69°	+ 7,04	+ 8,57°	+ 9,99°
7) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	1 dm	0,8940	+5,94°	+7,00°	+ 7,83	+ 9,54°	+11,48°	+13,17°
8) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	½ dm	0,8944	+7,90°	+9,28°	+10,47°	+12,96°	+15,74°	+18,19°
9) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	1 dm	0,8935	+0,19°	+0,18°	+ 0,15°	+ 0,11°	− 0,26°	− 0,70°
10) Hydr. *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	1 dm	0,8969	+0,67°	+0,75°	+ 0,84°	+ 0,99°	+ 1,16°	+ 1,30°
11) Hydr. *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	1 dm	0,8937	− 0,89°	− 1,04°	− 1,14°	− 1,35°	− 1,59°	− 1,82°
12) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	1 dm	0,8940	+0,40°	+0,47°	+ 0,52°	+ 0,65°	+ 0,78°	+ 0,89°
13) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	1 dm	0,8969	− 3,83°	− 4,43°	− 4,96°	− 6,08°	− 7,31°	− 8,48°
14) Hydr. *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	½ dm	0,8936	− 0,80°	− 0,91°	− 0,99°	− 1,16°	− 1,31°	− 1,45°

Tabelle B.

Spezifische Drehungen.

	$[\alpha]_{\cdot}^{20}$	$[\alpha]_{Ca}^{20}$	$[\alpha]_{D}^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_{Cu}^{20}$	$[\alpha]_{F}^{20}$
1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	+ 21,26°	+ 25,29°	+ 29,11°	+ 37,61°	+ 48,13°	+ 57,75°
2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	− 2,18°	− 2,24°	− 2,46°	− 2,80°	− 3,13°	− 3,47°
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester . . .	+ 66,93°	+ 76,34°	+ 86,19°	+ 107,01°	+ 131,63°	+ 155,14°
4) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester . . .	− 69,34°	− 80,75°	− 90,03°	− 109,94°	− 131,75°	− 151,75°
5) Hydr. *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester.	− 30,11°	− 34,34°	− 37,92°	− 44,97°	− 52,25°	− 58,17°
6) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	+ 96,18°	+ 112,95°	+ 127,26°	+ 157,46°	+ 191,68°	+ 223,45°
7) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	+ 66,44°	+ 78,30°	+ 87,58°	+ 106,71°	+ 128,41°	+ 147,32°
8) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . .	+ 176,66°	+ 207,51°	+ 234,13°	+ 289,79°	+ 351,97°	+ 406,75°
9) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . .	+ 2,13°	+ 2,02°	+ 1,68°	+ 1,23°	− 2,91°	− 7,83°
10) Hydr. *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester .	+ 7,47°	+ 8,36°	+ 9,37°	+ 11,04°	+ 12,93°	+ 14,49°
11) Hydr. *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	− 9,96°	− 11,64°	− 12,76°	− 15,11°	− 17,79°	− 20,36°
12) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	+ 4,47°	+ 5,26°	+ 5,82°	+ 7,27°	+ 8,73°	+ 9,96°
13) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	− 42,70°	− 49,39°	− 55,30°	− 67,79°	− 81,50°	− 94,55°
14) Hydr. *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester . .	− 17,91°	− 20,37°	− 22,16°	− 25,96°	− 29,32°	− 32,45°

Tabelle C.

Konstanten der Rotationsdispersion.

	λ_0^2	λ_0^2 Endglieder	λ_α Drude	P.R.D.	K_0	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_C$ ber.	$[\alpha]_F$ ber.
1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	0,1101	0,1228	551,0	182,84	7,062	2,72	+ 22,03°	+ 55,96°
2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	− 0,1311	− 0,0747	502,9	—	− 1,207	1,59	− 2,10°	− 3,22°
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	0,0720	0,0887	590,3	158,39	24,393	2,32	+ 68,00°	+ 148,46°
4) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	0,0625	0,0727	614,4	153,62	− 25,962	2,19	− 70,51°	− 149,40°
5) Hydr. *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	0,0086	0,0281	686,9	63,62	− 13,00	1,93	− 30,79°	− 57,09°
6) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	0,0783	0,0894	592,1	165,68	34,657	2,32	+ 98,33°	+ 219,35°
7) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	0,0651	0,0783	610,8	155,88	24,91	2,22	+ 68,12°	+ 145,50°
8) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	0,0747	0,0853	596,2	162,94	64,602	2,30	+ 181,45°	+ 399,76°
9) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	0,2639	0,2778	497,5	255,57	0,1631	− 3,68	+ 0,98°	− 5,91°
10) Hydr. *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	− 0,0024	0,0295	681,2	—	3,274	1,94	+ 7,56°	+ 13,72°
11) Hydr. *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester	0,0448	0,0502	646,0	136,77	− 3,875	2,05	− 10,04°	− 20,23°
12) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	0,0734	0,0775	607,3	164,56	1,622	2,23	+ 4,54°	+ 9,96°
13) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	0,0680	0,0781	608,0	158,49	− 15,641	2,21	− 43,12°	− 92,94°
14) Hydr. *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	− 0,0044	− 0,0030	730,9	—	− 7,831	1,81	− 18,00°	− 32,53°

Wir kommen zum Schluss: Das Gesetz der optischen Superposition der klassischen Stereochemie wird befriedigend erfüllt, sowohl bei den vollkommen gesättigten wie auch bei den halb-ungesättigten Estern, vorausgesetzt, dass die Drehungsbeiträge richtig verwendet werden können. Aus den oben erwähnten experimentellen Gründen konnte das Superpositionsprinzip in einer Reihe von Fällen nicht nachgeprüft werden.

Bei den doppelt ungesättigten Estern sind die gefundenen Abweichungen so gross, dass die Gültigkeit der Superposition hier fraglich ist. Merkwürdigerweise gilt aber das Gesetz, sofern wir den Drehungsbeitrag aus den Oxymethylen-campher-estern mit gesättigter Säure verwenden.

Experimenteller Teil.

I. Ausgangsmaterialien.

Die Säuren und Hydroxylverbindungen wurden alle ausgehend vom Campher über den Oxymethylen-campher dargestellt.

Den *l*-Campher bezogen wir von der Firma *Heine & Co.* in Leipzig. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol besass er die spezifische Drehung von $-41{,}29^0$.[1])

Als *d,l*-Campher verwandten wir den „*Schering*"-Campher D.A.B. 6 von *Schering* und *Kahlbaum*.

1. Oxymethylen-campher.

Den Oxymethylen-campher stellten wir nach dem *Claisen*'schen Verfahren[2]) dar. Da wir ziemlich grosse Mengen davon benötigten, stellten wir uns eine Apparatur zusammen, die uns die Verarbeitung von 1200 g Campher in einem Ansatz ermöglichte. Ein doppelwandiger Kupferkessel mit Rührer und zwei Stutzen für Kühler und Tropftrichter wurde durch kontinuierliches Durchpumpen von abgekühltem, verdünntem Methylalkohol gekühlt. Die Kühlflüssigkeit passierte im Kreislauf zwei Kupferspiralen, die in einer guten Eis-Kochsalzmischung standen. Es gelang ohne weitere Schwierigkeiten, die Innentemperatur des Kessels auf -10^0 bis -15^0 zu halten.

Das bei der Darstellung des *l*-Oxymethylen-camphers entstehende Borneol-Isoborneol-Gemisch wurde nach D.R.P. 250 743[3]) zum *l*-Campher oxydiert. Wir verwandten als Lösungsmittel Petroläther. Der *l*-Campher zeigte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ohne weitere Reinigung die richtige spezifische Drehung ($[\alpha]_D^{20} = -41{,}2^0$) und war rein weiss. Wir betrachten dieses Verfahren als das vorteilhafteste.

[1]) *Bredt*, J. pr. [2] **106**, 341 (1923) findet $[\alpha]_D - 42{,}1^0$. *Rupe* und *Henke*, Helv. **19**, 716 (1936) finden $[\alpha]_D^{20} - 40{,}02^0$.

[2]) Diss. *M. Iselin*, 1916, Basel. [3]) Frdl. XI, 780.

2. Campheryl-carbinol.

Das Campheryl-carbinol wurde durch katalytische Reduktion von Oxymethylen-campher mit Nickel und Wasserstoff dargestellt[1]). Die Reinigung wurde über die Calciumchloridverbindung durchgeführt.

3. Campheryliden-propionsäure.

Die Campheryliden-propionsäure wurde nach den Angaben von *Rupe* und *Burckhardt*[2]) dargestellt. Die interessante Methode von *Borsche* und *Niemann*[3]) bewährte sich für unseren Zweck nicht. Erstens ist die Reinigung der so dargestellten Campheryliden-propionsäure langwieriger, zweitens brauchten wir für die Reduktion zur Campheryl-propionsäure den Äthylester der Campheryliden-propionsäure, den wir bei der Synthese nach *Rupe* und *Burckhardt* direkt erhielten.

4. Campheryl-propionsäure.

Wir erhielten die Campheryl-propionsäure durch katalytische Hydrierung von Campheryliden-propionsäure-äthylester mit Nickel nach *Rupe* und *Tschopp*[4]). Die Campheryl-propionsäure wurde von uns zum ersten Male polarisiert.

Polarisation.

10-proz. Benzollösung, 1 dm-Rohr.

d_{20}^{4}	α_{C}^{20}	α_{Ca}^{20}	α_{D}^{20}	α_{Hg}^{20}	α_{Cu}^{20}	α_{F}^{20}
0,8920	+1,35°	+1,64°	+1,89°	+2,52°	+3,28°	+4,00°

$[\alpha]_{C}^{20}$	$[\alpha]_{Ca}^{20}$	$[\alpha]_{D}^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_{Cu}^{20}$	$[\alpha]_{F}^{20}$
+15,13°	+18.39°	+21,19°	+28,25°	+36,77°	+44,84°

Die racemische Campheryl-propionsäure ist hier zum ersten Male dargestellt worden. Smp. 85° (aus Benzin vom Sdp. 70—80°) (Smp. der aktiven Säure 63—64°). Farblose, kleine Blättchen. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin und Petroläther.

5. Campheryliden-essigsäure.

Die Campheryliden-essigsäure wurde nach den Angaben von *Rupe, Werder, Takagi*[5]) dargestellt. Die wasserfreie Blausäure stellten wir aus Natriumcyanid und Schwefelsäure[6]) in der Apparatur nach *Werder*[7]) her. Wir konnten in einem Arbeitstage 400 cm³ wasserfreie Blausäure darstellen und damit 200 g Oxymethylen-campher zum Cyanhydrin umsetzen. Es zeigte sich nämlich, dass auch 15—20 cm³ Blausäure zum Umsatz mit 10 g Oxymethylen-campher ausreichen, ohne dass dadurch die Ausbeute an Cyanhydrin abnimmt (*Werder* nahm 25 cm³).

---

[1]) *Rupe, Akermann, Takagi,* Helv. **I**, 452 (1918).
[2]) B. **49**, 2547 (1916).
[3]) B. **69**, 1993 (1936).
[4]) Helv. **8**, 351 (1925).
[5]) Helv. **I**, 321 (1918).
[6]) *Ziegler*, B. **54**, 110 (1921).
[7]) Diss. *Werder*, Basel 1918.

Die racemische Campheryliden-essigsäure wurde von uns zum ersten Male dargestellt. Smp. 143° aus Benzol-Benzin (Smp. der aktiven Säure 99,5—101°). Schwachgelbe, körnige Krystalle. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzin und Petroläther.

6. Campheryl-essigsäure.

Campheryl-essigsäure erhielten wir durch katalytische Hydrierung des Natriumsalzes der Campheryliden-essigsäure mit Nickel in wässriger Lösung[1]). Die racemische Säure wurde erstmals von uns dargestellt. Smp. 115° aus Benzin-Benzol (Smp. der aktiven Säure 83—84°). Rein weisse, körnige Krystalle. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin und Petroläther.

7. p-Toluidide der Säuren.

Zur besseren Charakterisierung der erwähnten Säuren stellten wir ihre p-Toluidide dar. Da die Campheryliden-propionsäure nicht in ihr Chlorid überzuführen war (vgl. weiter unten), konnte dieses Derivat nicht dargestellt werden.

Die übrigen p-Toluidide wurden auf folgende Weise erhalten: Zu einem Mol Säurechlorid gab man 2 Mol reines p-Toluidin in absolutem Benzol gelöst. Man erwärmte kurz auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wurde die Benzollösung mit Äther versetzt (zur Vermeidung von Emulsionen) und mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Bicarbonatlösung, Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels blieben die p-Toluidide fest zurück. Sie wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren bis zur Schmelzpunktskonstanz gereinigt.

a) *d*-Campheryl-propionsäure-p-toluidid.

Farblose, körnige Krystalle, teilweise grössere sechseckige Plättchen (aus verdünntem Alkohol), Smp. 113°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

8,093 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N_2 (23°, 741 mm)

$C_{20}H_{27}O_2N$ Ber. N 4,47 Gef. N 4,44%

b) *d,l*-Campheryl-propionsäure-p-toluidid.

Farblose, körnige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Smp. 80°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

7,119 mg Subst. gaben 0,287 cm³ N_2 (21,5°, 740 mm)

$C_{20}H_{27}O_2N$ Ber. N 4,47 Gef. N 4,40%

c) *d*-Campheryliden-essigsäure-p-toluidid.

Feine, seidenglänzende Nädelchen von blassgelber Farbe (aus Alkohol). Smp. 215°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem.

5,691 mg Subst. gaben 0,252 cm³ N_2 (26,5°, 743 mm)

$C_{19}H_{23}O_2N$ Ber. N 4,71 Gef. N 4,93%

[1]) *Rupe, Werder, Takagi*, Helv. **1**, 325 (1918).

d) *d,l*-Campheryliden-essigsäure-p-toluidid.

Kleine, prismatische Krystalle, blassgelb (aus Alkohol), Smp. 216°. Relativ schwer löslich in kaltem Alkohol, gut in heissem.

7,770 mg Subst. gaben 0,331 cm³ N_2 (19°, 748 mm)

$C_{19}H_{23}O_2N$ Ber. N 4,71 Gef. N 4,90%

e) *d*-Campheryl-essigsäure-p-toluidid.

Farblose, kleine Plättchen (aus verdünntem Alkohol), Smp. 165°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

8,008 mg Subst. gaben 0,335 cm³ N_2 (26°, 742 mm)

$C_{19}H_{25}O_2N$ Ber. N 4,68 Gef. N 4,66%

f) *d,l*-Campheryl-essigsäure-p-toluidid.

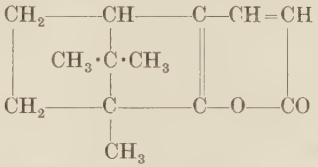
Farblose, kleine Kryställchen (aus verdünntem Alkohol), Smp. 140°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

7,593 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N_2 (19°, 734 mm)

$C_{19}H_{25}O_2N$ Ber. N 4,68 Gef. N 4,55%

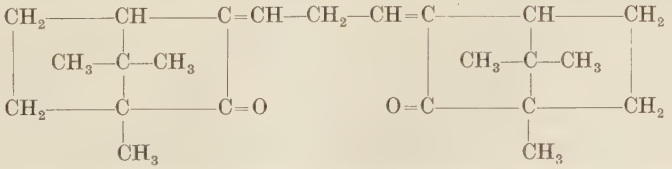
II. Versuche zur Darstellung der Campheryliden-propionsäure-ester.

Campheryliden-propionsäure liefert mit Thionylchlorid nicht das Säurechlorid, sondern ein Lacton[1]):



Wir versuchten deshalb, das gewünschte Säurechlorid aus dem Natriumsalz der Säure und Phosphoroxychlorid[2]) in Benzol darzustellen. Aber auch mit dieser milden Methode gelangten wir nicht zum Ziel.

Da auch weitere Versuche mit Phosphorpentachlorid und Phosphortribromid erfolglos blieben, versuchten wir die direkte Veresterung. Oxymethylen-campher und Campheryliden-propionsäure wurden nach Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Aufnehmen in Äther und wiederholtem Waschen mit Bicarbonatlösung zeigte es sich schon, dass zum grösseren Teil die Ausgangsmaterialien unverändert waren. Aus der Ätherlösung wurde in kleiner Menge Bis-methylencampher-methan[3])



erhalten. Weitere Neutralkörper waren nicht entstanden. Auch die Verwendung von Salzsäuregas als Katalysator war erfolglos.

Bei einem Versuche, aus dem Äthylester durch Erwärmen mit Oxymethylencampher im Vakuum eine Umesterung zum Oxymethylen-campherester zu erzielen, wurde wieder nur Bis-methylencampher-methan neben unverändertem Ausgangsmaterial erhalten.

---

[1]) *Borsche, Niemann,* B. **69,** 1997 (1936).

[2]) *Rupe,* A. **369,** 331 (1909); A. **327,** 171 (1903).

[3]) *Rupe* und *Burckhardt,* B. **49,** 2547 (1916).

Wir untersuchten nun die Einwirkung von Methylen-campherchlorid auf das Natrium- oder Silbersalz der Campheryliden-propionsäure unter den verschiedensten Bedingungen. Bei Wasserbadtemperatur war keine Reaktion festzustellen. Steigerte man die Temperatur, so trat einzig in zunehmendem Masse Decarboxylierung der Campheryliden-propionsäure ein.

Die Versuche wurden abgebrochen und auf eine Darstellung der Campheryliden-propionsäure-ester verzichtet.

III. Campheryl-propionsäure-ester.

1. Darstellung des Campheryl-propionsäure-chlorid.

Rupe und *Tschopp*[1]) geben an, dass sie das Säurechlorid nach verschiedenen Methoden immer nur in sehr unbefriedigender Ausbeute erhalten haben. Es gelang uns, durch Behandlung des Natriumsalzes der Säure mit Phosphoroxychlorid[2]) das gesuchte Chlorid in recht guter Ausbeute darzustellen.

Campheryl-propionsäure wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischer Natronlauge gegen Phenolphtalein neutralisiert. Man dampfte im Vakuum zur Trockne ein. Das trockene Salz wurde staubfein pulverisiert, vor der Verwendung wurde es im Reaktionsgefäss noch eine Stunde auf dem Wasserbad im Vakuum getrocknet, im verschlossenen Kölbchen gewogen und mit absolutem Benzol übergossen. Dann wurde die berechnete Menge Phosphoroxychlorid zugegeben und das Kölbchen unter Calciumchloridverschluss stehen gelassen. Nach einer halben Stunde war die Reaktion bei Zimmertemperatur zu Ende. Das Natriumsalz war vollständig verschwunden, die Flüssigkeit hatte ein schön opaleszierendes Aussehen. Beim Abdestillieren des Benzols wurde ziemlich starke Salzsäureentwicklung beobachtet. Wir verzichteten deshalb auf die Isolierung des Campheryl-propionsäure-chlorids und verwandten direkt die Benzollösung zu weiteren Umsetzungen. Die erhaltenen Ester waren stets frei von Halogen und Phosphor. Die Ausbeute an Chlorid betrug ca. 90—95% (berechnet aus den Ausbeuten an Estern und p-Toluidid).

2. Oxymethylen-campher-ester.

Staubfein gepulverter trockener Natrium-oxymethylen-campher[3]) wird mit Benzol (absolut) übergossen und die Benzollösung des Campheryl-propionsäure-chlorids zugegeben. Man verschliesst das Kölbchen mit einem Calciumchloridrohr und lässt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird drei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss und Calciumchloridabschluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen und dreimal mit Wasser, dann mit verdünnter Natrium-bicarbonatlösung gewaschen, bis diese beim Ansäuern klar bleibt. Die ätherische Lö-

[1]) Helv. **8**, 353 (1925). [2]) *Rupe*, l. c.
[3]) *Rupe* und *Henke*, Helv. **19**, 717 (1936).

sung wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden die Ester als farbloses, zähes Öl erhalten, das beim Anreiben bald krystallisiert. Rohausbeute 85—90% der Theorie (berechnet auf die angewandte Campheryl-propionsäure). Die Ester wurden aus Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Sie bilden farblose, feine Nädelchen, leicht löslich in Äther, Essigester, Eisessig, Benzol, schwerer in Petroläther, Methyl- und Äthylalkohol.

Der Oxymethylen-campher kann cis-trans-isomere Ester bilden[1]). Wir beobachteten bei keinem unserer Oxymethylen-campher-ester das Auftreten eines zweiten Isomeren. Es ist dies nicht verwunderlich, da wir bei der Darstellung der Ester nicht besondere Bedingungen, wie tiefe Temperatur, einhielten. Zudem waren aus der ersten Mutterlauge, wo sich die isomeren Verbindungen befinden sollten, oft keine krystallisierten Körper mehr zu isolieren. Wir dürfen also annehmen, dass alle unsere Oxymethylen-campher-ester trans-Verbindungen darstellen.

Schmelzpunkte:

d-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester . . . . Smp. 143°
l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester . . . . „ 133°
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester . . . „ 128°
l-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester . . . „ 126°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester . . . „ 139°

Analysen:

1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester
4,177 mg Subst. gaben 11,455 mg CO_2 und 3,38 mg H_2O
$C_{24}H_{34}O_4$ Ber. C 74,56 H 8,87%
Gef. „ 74,79 „ 9,05%

2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester
4,110 mg Subst. gaben 11,20 mg CO_2 und 3,19 mg H_2O
$C_{24}H_{34}O_4$ Ber. C 74,56 H 8,87%
Gef. „ 74,32 „ 8,68%

3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester
3,453 mg Subst. gaben 9,415 mg CO_2 und 2,74 mg H_2O
$C_{24}H_{34}O_4$ Ber. C 74,56 H 8,87%
Gef. „ 74,36 „ 8,88%

4) *l*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester
5,168 mg Subst. gaben 14,17 mg CO_2 und 4,13 mg H_2O
$C_{24}H_{34}O_4$ Ber. C 74,56 H 8,87%
Gef. „ 74,78 „ 8,94%

5) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester
5,090 mg Subst. gaben 13,92 mg CO_2 und 4,11 mg H_2O
$C_{24}H_{34}O_4$ Ber. C 74,56 H 8,87%
Gef. „ 74,59 „ 9,03%

---

[1]) *Claisen*, A. **281**, 372 (1894); *Rupe, Henke, Bürki*, l. c.

Polarisationen.

$M = C_{24}H_{34}O_4 = 386{,}27$, 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8934	$+7{,}78^0$	$+87{,}08^0$	$+336{,}37^0$
l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8941	$-8{,}05^0$	$-90{,}03^0$	$-347{,}78^0$
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure	0,8938	$+7{,}78^0$	$+87{,}04^0$	$+336{,}20^0$
l-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure	0,8939	$-7{,}82^0$	$-87{,}48^0$	$-337{,}92^0$
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8937	$-0{,}08^0$	$-0{,}90^0$	$3{.}46^0$

Verseifungen.

Da die spezifischen Drehungen der Halbracemate den Anschein erweckten, als ob einesteils optische Spaltung, andernteils Racemisierung eingetreten sei, verseiften wir die Ester und bestimmten die Drehungen der Verseifungsprodukte.

Verseifung von *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester.

4 g Ester wurden in 15 cm³ 10-proz. wässriger Natronlauge 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Man erhielt eine klare Lösung. Zur Entfernung von Neutralkörpern wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde von gelöstem Äther befreit und mit Phosphorsäure angesäuert. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, bis kein Oxymethylen-campher mehr überging (Kontrolle mit Eisen(III)-chlorid-Reaktion). Die zurückbleibende wässrige Lösung wurde bicarbonat-alkalisch gemacht, dreimal ausgeäthert, angesäuert, wieder ausgeäthert. Nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurden 2,2 g Campheryl-propionsäure erhalten, die einmal aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert wurde.

Polarisation der Campheryl-propionsäure aus der Verseifung. 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

$$d_4^{20} = 0{,}8920 \quad \alpha_D^{20} = +0{,}05 \quad [\alpha]_D^{20} = +0{,}56^0$$

(Die reine Säure zeigt $[\alpha]_D^{20} = +21{,}19^0$).

Ob diese kleine Drehung von einer geringen Spaltung oder von einer Verunreinigung herrührte, war nicht zu unterscheiden. Auf alle Fälle kann nur eine ganz unbedeutende Spaltung eingetreten sein.

Verseifung von *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester.

4 g Ester wurden analog wie oben beschrieben verseift und in Oxymethylen-campher und Campheryl-propionsäure getrennt. Wir erhielten 2,2 g Campheryl-propionsäure und 1,5 g Oxymethylen-campher. Die Säure wurde vor der Polarisation einmal aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, der Oxymethylen-campher ohne weitere Reinigung polarisiert.

Polarisation der Campheryl-propionsäure aus der Verseifung. 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

$$d_4^{20} = 0{,}8920 \quad \alpha_D^{20} = +1{,}87^0 \quad [\alpha]_D^{20} = +20{,}96^0$$

Reine Campheryl-propionsäure zeigte $[\alpha]_D^{20} = +21{,}19^0$. Es trat also sicher keine Racemisierung ein!

Polarisation des Oxymethylen-camphers aus der Verseifung. 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr

$$d_4^{20} = 0{,}8925 \quad \alpha_D^{20} = +0{,}08^0 \text{ (Enddrehung)} \quad [\alpha]_D^{20} = +0{,}89^0$$

Diese kleine Drehung könnte von etwas nicht vollständig abgetrennter Campheryl-propionsäure herrühren.

3. Campheryl-carbinol-ester.

Campheryl-carbinol wurde in der anderthalbfachen Menge trockenem, reinem Pyridin gelöst und die Benzollösung des Campheryl-propionsäure-chlorids unter Schütteln zugegeben. Nachdem das Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluss über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde es drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Man versetzte mit Äther und gab Eiswasser zu, die ätherische Lösung wurde gründlich mit verdünnter Salzsäure, Wasser, verdünnter Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren erhielt man die Rohester als schwach gefärbte zähe Öle, die durch Anreiben fest wurden. Ausbeute 85—90 % (berechnet auf die angewandte Campheryl-propionsäure). Die Ester wurden bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Im Aussehen gleichen sie ganz den Oxymethylen-campher-estern der Campheryl-propionsäure, feine, weisse Nädelchen. Sie sind allgemein leichter löslich als die Oxymethylen-campher-ester.

Schmelzpunkte:

d-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	Smp. 90°
l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	„ 113°
d-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester	„ 94°
l-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester	„ 96°
d,l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	„ 94°
d-*β*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester[1]) . . .	„ 103°

Analysen:

1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester

3,404 mg Subst. gaben 9,23 mg CO_2 und 2,83 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 73,95 „ 9,30%

2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester

3,717 mg Subst. gaben 10,105 mg CO_2 und 3,105 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 74,15 „ 9,35%

[1]) Das zur Darstellung dieses Esters notwendige *β*-Campheryl-carbinol stellten wir nach *Rupe* und *Lenzlinger*, Helv. **18**, 260 (1935) dar.

3) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester

3,490 mg Subst. gaben 9,46 mg CO_2 und 2,905 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 73,94 „ 9,31%

4) *l*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester

4,968 mg Subst. gaben 13,51 mg CO_2 und 4,16 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 74,17 „ 9,37%

5) *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester

2,895 mg Subst. gaben 7,875 mg CO_2 und 2,405 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 74,18 „ 9,30%

6) *d*-*β*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure-ester

3,944 mg Subst. gaben 10,685 mg CO_2 und 3,285 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 73,90 „ 9,31%

Polarisationen.

$M = C_{24}H_{36}O_4 = 388{,}28$, 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8935	+2,63°	+29,44°	+114,30°
l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8936	−0,22°	− 2,46°	+ 9,56°
d-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-propionsäure	0,8934	+1,37°	+15,33°	+ 59,54°
l-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-propionsäure	0,8934	−1,36°	−15,22°	− 59,11°
d,l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8932	+1,00°	+11,20°	+ 43,47°
d-*β*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8936	+4,56°	+51,03°	+198,15°

IV. Campheryliden-essigsäure-ester.

1. Oxymethylen-campher-ester.

Campheryliden-essigsäure-chlorid wurde nach den Angaben von *Rupe*, *Werder* und *Takagi*[1]) dargestellt. Sdp. des racemischen Chlorids war der gleiche wie für aktives Chlorid (140—142°, 13 mm). Die Darstellung der Ester war dieselbe, wie oben für Oxymethylen-campher-Campheryl-propionsäure-ester beschrieben. Ausbeute 90 bis 95% der Theorie (berechnet auf Campheryliden-essigsäure-chlorid). Die Ester wurden aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich sind, bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Sie bilden prismatische Krystalle, oft zu grösseren Aggregaten vereinigt, von hellgelber Farbe. Leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol, schwer in Petroläther, Alkohol.

[1]) Helv. **1**, 322 (1918).

Schmelzpunkte:

d-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . Smp. 145°
l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . „ 121°
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester . . „ 146°
l-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester . . „ 146°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . „ 143°

Analysen:

1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester
4,516 mg Subst. gaben 12,37 mg CO_2 und 3,385 H_2O
$C_{23}H_{30}O_4$ Ber. C 74,55 H 8,17%
Gef. „ 74,71 „ 8,38%

2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester
4,683 mg Subst. gaben 12,76 mg CO_2 und 3,515 mg H_2O
$C_{23}H_{30}O_4$ Ber. C 74,55 H 8,17%
Gef. „ 74,31 „ 8,39%

3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester
3,253 mg Subst. gaben 8,87 mg CO_2 und 2,325 mg H_2O
$C_{23}H_{30}O_4$ Ber. C 74,55 H 8,17%
Gef. „ 74,37 „ 8,00%

4) *l*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester
5,168 mg Subst. gaben 14,17 mg CO_2 und 4,13 mg H_2O
$C_{23}H_{30}O_4$ Ber. C 74,55 H 8,17%
Gef. „ 74,78 „ 8,94%

5) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester
3,450 mg Subst. gaben 9,395 mg CO_2 und 2,61 mg H_2O
$C_{23}H_{30}O_4$ Ber. C 74,55 H 8,17%
Gef. „ 74,27 „ 8,46%

Polarisationen:

$M = C_{23}H_{30}O_4 = 370{,}23$, 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8944	+20,89°	+233,57°	+864,72°
l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8935	+ 0,15°	+ 1,68°	+ 6,22°
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	0,8948	+ 8,43°	+ 94,21°	+348,79°
l-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	0,8942	− 8,22°	− 91,93°	−340,34°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8941	+11,09°	+124,05°	+459,26°

2. Campheryl-carbinol-ester.

Die Campheryl-carbinol-Campheryliden-essigsäure-ester stellten wir analog dar wie die entsprechenden Ester der Campheryl-propionsäure. Ausbeute 90—95% der Theorie (bezogen auf Campheryliden-essigsäure-chlorid). Da die rohen Ester meistens schwach bräunlich

gefärbt waren, entfärbten wir sie erst durch kurzes Kochen mit aktiver Kohle in verdünntem Alkohol. Danach wurden sie bis zur Schmelzpunktskonstanz aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dabei zeigten sie anfänglich Neigung, ölig auszufallen. Sie wurden als weisse, körnige Krystalle erhalten, die oft Krusten bildeten. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Schmelzpunkte:

d-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . . Smp. 102°
l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . . . „ 90°
d-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . . „ 90°
l-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . . „ 91°
d,l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . . „ 92°

Analysen:

1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester
5,031 mg Subst. gaben 13,66 mg CO_2 und 3,99 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 74,11 „ 8,87%

2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester
5,250 mg Subst. gaben 14,30 mg CO_2 und 4,17 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 74,28 „ 8,88%

3) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester
4,095 mg Subst. gaben 11,23 mg CO_2 und 3,20 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 74,14 „ 8,67%

4) *l*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester
4,812 mg Subst. gaben 13,09 mg CO_2 und 3,69 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 74,19 „ 8,58%

5) *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester
4,120 mg Subst. gaben 11,20 mg CO_2 und 3,13 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 74,14 „ 8,50%

Polarisationen:

M = $C_{23}H_{32}O_4$ = 372,25, 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8942	+11,36°	+127.04°	+472,92°
l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8940	+ 7,83°	+ 87,58°	+326,02°
d-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	0,8943	+ 1,70°	+ 19,01°	+ 70,76°
l-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	0,8939	− 2,07°	− 23,16°	− 86,20°
d,l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8940	+10,21°	+114,20°	+ 425,14°

Verseifung von *l*-Campheryl-carbinol-*d*,*l*-Campheryliden-essigsäure-ester.

Die Drehungen von *d*-Campheryl-carbinol-*d*,*l*-Campheryl-essig-säure-ester und *l*-Campheryl-carbinol-*d*,*l*-Campheryliden-essigsäure-ester zeigen eine erhebliche Differenz, trotzdem sie als Drehungen von Antipoden identisch sein sollten. Wir verseiften deshalb den *l*-Campheryl-carbinol-*d*,*l*-Campheryliden-essigsäure-ester und untersuchten die Campheryliden-essigsäure auf ihre Drehung. 1 g Ester wurde mit 15 cm³ 20-proz. wässriger Natronlauge eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert, dann mit Bicarbonatlösung versetzt. Darauf wurde neunmal sorgfältig ausgeäthert, die wässrige Lösung auf dem Wasserbad vom gelösten Äther befreit, filtriert und schliesslich unter Eiskühlung angesäuert. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde 0,4 g Campheryliden-essigsäure erhalten, die ohne weitere Reinigung polarisiert wurde.

Polarisation der Campheryliden-essigsäure aus der Verseifung. 10-proz. Benzollösung, Halbdezimeterrohr

$$d_4^{20} = 0{,}8950 \qquad \alpha_D^{20} = -0{,}19^0 \qquad [\alpha]_D^{20} = -4{,}25^0$$

Reine *d*-Campheryliden-essigsäure zeigt $[\alpha]_D^{20} = +182{,}29^0$.

Die Drehung der Campheryliden-essigsäure aus der Verseifung ist von der Grössenordnung der gefundenen Drehungsdifferenz. Also war sicher optische Spaltung eingetreten.

V. Campheryl-essigsäure-ester.

1. Oxymethylen-campher-ester.

Campheryl-essigsäure-chlorid wurde nach *Rupe*, *Werder* und *Takagi*[1]) dargestellt. Diese Autoren beschreiben das Chlorid als Flüssigkeit, die auch beim Abkühlen nicht erstarrte. Wir erhielten das Campheryl-essigsäure-chlorid nach längerem Stehen fest. Farblose, isometrische Krystalle vom Smp. 75° (aus Hexan).

0,7814 g Subst. gaben 0,4850 g AgCl

$C_{12}H_{17}O_2Cl$ Ber. Cl 15,35 Gef. Cl 15,35%

Das racemische Chlorid besass den gleichen Siedepunkt wie das aktive (152—154°, 12 mm). Es krystallisierte nicht.

Die Oxymethylen-campher-Campheryl-essigsäure-ester stellten wir auf die gleiche Art dar wie die oben beschriebenen Oxymethylen-campher-ester. Ausbeute 90% (bezogen auf Campheryl-essigsäure-chlorid). *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester wurde nicht krystallisiert erhalten, trotz längerem Stehen, Kratzen und Anreiben. Wir reinigten den Ester durch wiederholte Fraktionierung im Hochvakuum. Er destillierte bei einer Badtemperatur von 180° unter 0,001 mm Druck, er bildet ein hochviskoses Öl, das trotz wiederholter Destillation schwach gelb gefärbt blieb.

Die andern Ester wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ihre Leichtlöslichkeit wirkte sich dabei störend aus. Sie wurden schliesslich als kleine, weisse Blättchen erhalten, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[1]) Helv. **I**, 335 (1918).

Schmelzpunkte:

l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester . . . . Smp. 111°
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-essigsäure-ester . . . „ 101°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester . . . „ 120°

Analysen:

1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester
2,946 mg Subst. gaben 8,00 mg CO_2 und 2,37 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 74,06 „ 9,00%

2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester
5,091 mg Subst. gaben 13,845 mg CO_2 und 3,89 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 74,17 „ 8,55%

3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-essigsäure-ester
5,130 mg Subst. gaben 13,905 mg CO_2 und 3,89 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 73,92 „ 8,48%

4) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester
4,813 mg Subst. gaben 13,11 mg CO_2 und 3,665 mg H_2O
$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,14 H 8,66%
Gef. „ 74,29 „ 8,52%

Polarisationen:

M = $C_{23}H_{32}O_4$ = 372,25, 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure	0,8940	+11,13°	+124,50°	+463,43°
l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure	0,8969	− 4,96°	− 55,30°	−205,86°
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-essigsäure	0,8938	+ 5,63°	+ 62,99°	+234,48°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure	0,8940	− 1,79°	− 20,02°	− 74,53°

Verseifungen.

Aus der negativen Drehung des *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäureesters mussten wir schliessen, dass eine Spaltung des *d,l*-Oxymethylen-camphers eingetreten sei. Dasselbe konnte auch beim andern Halbracemat der Säure angenommen werden. Wir verseiften deshalb die beiden Ester auf die schon beschriebene Art und untersuchten jeweils die ursprünglich racemischen Verseifungsprodukte.

d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-essigsäure-ester.
Polarisation der Campheryl-essigsäure aus der Verseifung. 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

$$d_4^{20} = 0{,}8920 \quad \alpha_D^{20} = -2{,}20° \quad [\alpha]_D^{20} = -24{,}66°$$

Reine Campherylessigsäure $[\alpha]_D^{20} = +38{,}06°$.

Also weitgehende Spaltung des Halbracemats!

d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester.
Polarisation des Oxymethylen-camphers aus der Verseifung. 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

$$d_4^{20} = 0{,}8927 \quad \alpha_D^{20} = -4{,}42^0 \quad [\alpha]_D^{20} = -49{,}52^0$$

Reiner Oxymethylen-campher $[\alpha]_D^{20} = 87{,}69^0$ (Enddrehung).
Auch hier also Spaltung des Halbracemats!

2. Campheryl-carbinol-ester.

Wir erhielten die Campheryl-carbinol-Campheryl-essigsäure-ester analog wie die früher beschriebenen Campheryl-carbinol-ester. Ausbeuten 85—90 % der Theorie (berechnet auf Campheryl-essigsäurechlorid). Leider krystallisierte keiner dieser Ester; sie bildeten alle zähe, geruchlose Flüssigkeiten.

Für *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure-ester bot sich eine originelle Reinigungsmethode. Dieser Ester bildet nämlich mit Methylalkohol eine Krystallverbindung. Man löste den Ester in Methylalkohol; beim Kratzen mit einem Glasstab erschienen bald farblose schöne Krystalle. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt. An der Luft, auch im Exsikkator zerfliessen sie bald, sind jedoch in einer Methylalkoholatmosphäre beständig. Smp. 58° (geschlossene Kapillare).

3,7870 g Krystalle verloren im Vakuum bei 100° 0,3160 g
$C_{23}H_{34}O_4 + 1\,CH_3OH$ Ber. CH_3OH 7,95 Gef. CH_3OH 8,34%

Diese Krystallalkoholverbindung wurde dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert und dann im Heizexsikkator vom Methylalkohol befreit. Der Ester bildete nun ein farbloses zähes Öl. Dieses zeigt nach 2½ Jahren Krystallansätze, die aber nur sehr langsam wachsen.

Die andern Ester wurden durch wiederholte Destillation im Hochvakuum gereinigt. Sie destillierten bei einer Badtemperatur von 160° unter 0,001 mm Druck. Es zeigte sich erst im Verlaufe der weitern Untersuchungen, dass die Ester auf diese Weise nicht ganz optisch- und analysenrein zu erhalten waren. (Siehe als Beispiel Analyse Nr. 2.)

Analysen:

1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure-ester
3,872 mg Subst. gaben 10,485 mg CO_2 und 3,22 mg H_2O
$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,85 „ 9,30%

2) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-essigsäure-ester
4,916 mg Subst. gaben 13,14 mg CO_2 und 4,01 mg H_2O
$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73.76 H 9,16%
Gef. „ 72,90 „ 9,13%

Polarisationen:

$M = C_{23}H_{34}O_4 = 374{,}27$, 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure	0,8954	+3,47°	+38,76°	+145,04°
l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure	0,8940	+0,52°	+ 5,82°	+ 21,75°
d-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-essigsäure	0,8941	+2,18°	+24,38°	+ 91,25°
l-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryl-essigsäure	0,8938	−1,87°	−20,92°	− 78,30°
d,l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryl-essigsäure	0,8935	+2,30°	+25,74°	+ 96,34°

VI. Hydrierungen.

1. Reduktion der Oxymethylen-campher-ester.

Die Oxymethylen-campher-ester hydrierten wir mit Palladiumschwarz als Katalysator in absoluter Essigesterlösung. Eine Hydrierung mit Nickelkatalysator kam nach den Erfahrungen von *Rupe* und *Lenzlinger*[1]) und *Rupe*, *Henke* und *Bürki*[2]) nicht in Frage, weil hierbei die Oxymethylen-campher-ester verseift wurden. Wir verwendeten den Katalysator aus 1 g Palladium(II)-chlorid für 10 g Ester. *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester und *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester liessen sich unter Normaldruck hydrieren. Die andern Ester nahmen meist ungefähr die Hälfte der berechneten Wasserstoffmenge auf, dann blieb die Hydrierung stehen. Wir führten sie dann unter einem Überdruck von 80—100 Atmosphären zu Ende. Nach beendeter Reduktion wurde vom Katalysator abgesogen und das Lösungsmittel abgedampft. Es zeigte sich dann häufig, dass die Ester teilweise in Methyl-campher und Campheryl-propion- oder Campheryl-essigsäure gespalten worden waren. Da eine Verseifung im wasserfreien Lösungsmittel fast ausgeschlossen scheint, nahmen wir an, dass die Ester hydrierend gespalten wurden und die Spaltungsprodukte dann weiterhydriert wurden[3]). Wenn nötig, wurden die entstandenen Säuren mit Bicarbonatlösung entfernt. Die hydrierten Ester wurden aus Methyl- oder Äthylalkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. In keinem Falle haben wir weitere isomere Hydrierungsprodukte aufgefunden. Wenn solche entstanden waren, müssten sie in verschwindender Menge vorhanden gewesen sein.

Die Reduktionsprodukte von *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester und *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campher-

[1]) Helv. **18**, 260 (1935). [2]) Helv. **19**, 724 (1936).
[3]) Vgl. *Rupe* und *Lenzlinger*, loc. cit. Siehe Einleitung.

ryl-essigsäure-ester konnten nicht krystallisiert erhalten werden. Sie wurden durch Destillation im Hochvakuum gereinigt und gingen dabei bei einer Badtemperatur von 160—180° unter 0,001 mm über. Sie bilden hochviskose, farblose Flüssigkeiten, konnten aber nicht analysenrein und folglich auch nicht optisch-rein erhalten werden (vgl. Analysen Nr. 6 und 9).

Die andern hydrierten Ester stellen weisse Krystalle dar, meist Nädelchen, oft etwas gröber als die ungesättigten Ester. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei den unhydrierten Körpern.

Schmelzpunkte.

Hydrierungsprodukt von:

d-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	Smp. 104°
l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester	„ 51°
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester . . .	„ 101°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester . . .	„ 102°
d-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . .	„ 140°
l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . .	flüssig
d-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester . .	„ 145°
d,l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . .	„ 146°
d-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	flüssig
l-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester	„ 74°

Analysen.

Hydrierungsprodukte von:

1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester

4,015 mg Subst. gaben 10,94 mg CO_2 und 3,415 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 74,31 „ 9,52%

2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester

5,211 mg Subst. gaben 14,165 mg CO_2 und 4,24 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 74,14 „ 9,10%

3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure-ester

4,791 mg Subst. gaben 13,06 mg CO_2 und 4,01 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 74,34 „ 9,36%

4) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure-ester

5,021 mg Subst. gaben 13,62 mg CO_2 und 4,21 mg H_2O

$C_{24}H_{36}O_4$ Ber. C 74,17 H 9,34%
Gef. „ 73,98 „ 9,38%

5) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester

3,430 mg Subst. gaben 9,29 mg CO_2 und 2,805 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,87 „ 9,15%

6) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester

5,176 mg Subst. gaben 13,76 mg CO_2 und 4,16 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 72,50 „ 8,99%

7) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester
4,025 mg Subst. gaben 10,875 mg CO_2 und 3,30 mg H_2O
$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,69 „ 9,17%

8) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester
5,206 mg Subst. gaben 14,065 mg CO_2 und 4,19 mg H_2O
$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,68 „ 9,00%

9) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester
4,783 mg Subst. gaben 12,77 mg CO_2 und 3,80 mg H_2O
$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 72,82 „ 8,89%

10) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure-ester
5,564 mg Subst. gaben 15,015 mg CO_2 und 4,53 mg H_2O
$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,60 „ 9,11%

Polarisationen:

1—4 M = $C_{24}H_{36}O_4$ = 388,28 5—10 M = $C_{23}H_{34}O_4$ = 374,27
10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr (10 im Halbdezimeterrohr).

Hydrierungsprodukte von:	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
1) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8939	+4,59°	+ 51,35°	+199,38°
2) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8939	−3,39°	− 37,92°	−147,26°
3) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryl-propionsäure	0,8938	+4,47°	+ 50,01°	+194,19°
4) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-propionsäure	0,8941	+4,22°	+ 47,20°	+183,27°
5) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8944	+9,13°	+102,08°	+382,05°
6) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8937	−1,14°	− 12,76°	− 47,74°
7) *d*-Oxymethylen-campher-*d,l*-Campheryliden-essigsäure. . . .	0,8950	+6,80°	+ 75,98°	+284,36°
8) *d,l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryliden-essigsäure	0.8940	+7,84°	+ 87,70°	+328,21°
9) *d*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure	0,8942	+7,64°	+ 85,44°	+319,76°
10) *l*-Oxymethylen-campher-*d*-Campheryl-essigsäure	0,8936	−0,99°	− 22,16°	− 82,93°

2. Reduktion der Campheryl-carbinol-Campheryliden-essigsäure-ester.

Die Campheryl-carbinol-Campheryliden-essigsäure-ester wurden mit Nickelkatalysator in verdünntem Alkohol hydriert. Bei Verwendung von 30 g Nickelkatalysator auf 10 g Substanz war die Hy-

drierung meist in einer Stunde beendet. Man saugte vom Katalysator ab, wusch diesen gründlich aus und destillierte das Lösungsmittel ab. Das Reduktionsprodukt von *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure war nicht zum Krystallisieren zu bringen. Man reinigte deshalb durch Destillation im Hochvakuum. Der Körper destillierte bei einer Badtemperatur von 170° unter 0,001 mm. Er bildet ein zähes, farbloses Öl.

Die andern Reduktionsprodukte wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt weisse, nadelige Krystalle, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Bei der Hydrierung von *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester zeigte es sich, dass sehr wahrscheinlich zwei isomere Körper entstanden. Neben einem festen Ester vom Smp. 150° wurde in beträchtlicher Menge ein flüssiger Ester erhalten. Er krystallisierte aus Methylalkohol, die Krystalle zerflossen an der Luft wieder; dies deutet darauf hin, dass der Körper identisch ist mit dem aus *d*-Campheryl-carbinol und *d*-Campheryl-essigsäure synthetisch erhaltenen Ester. Infolge der Leichtlöslichkeit des festen Isomeren gelang es nicht, den flüssigen Ester rein darzustellen und durch Polarisation eindeutig zu identifizieren.

Schmelzpunkte.

Reduktionsprodukte von:

d-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . . Smp. 150°
d-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . . „ 144°
d,l-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester . . . . „ 142°

Analysen.

Hydrierungsprodukte von:

1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester

3,435 mg Subst. gaben 9,29 mg CO_2 und 2,86 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,76 „ 9,31%

2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure

4,710 mg Subst. gaben 12,72 mg CO_2 und 3,93 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,65 „ 8,94%

3) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure-ester

4,295 mg Subst. gaben 11,53 mg CO_2 und 3,535 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,68 „ 9,21%

4) *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure-ester

3,067 mg Subst. gaben 8,28 mg CO_2 und 2,565 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ Ber. C 73,76 H 9,16%
Gef. „ 73,61 „ 9,35%

Polarisationen.

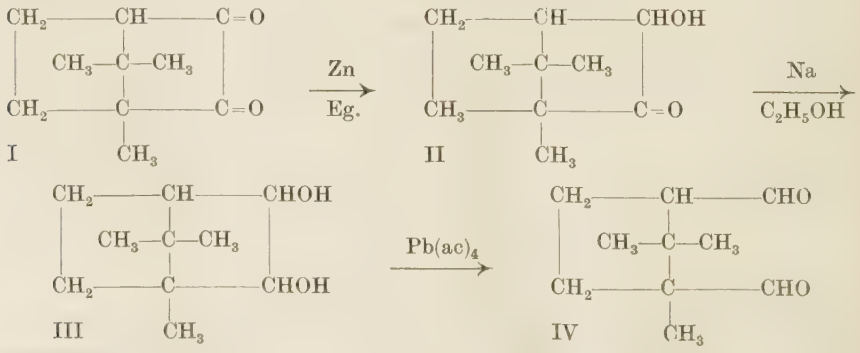
$M = C_{23}H_{34}O_4 = 374{,}27$, 10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr (1 im Halbdezimeterrohr).

Hydrierungsprodukte von:	d_D^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
1) *d*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8944	+6,76°	+75,58°	+282,88°
2) *l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8969	+0,84°	+ 9,81°	+ 36,71°
3) *d*-Campheryl-carbinol-*d,l*-Campheryliden-essigsäure	0.8946	+6,39°	+71,43°	+267,33°
4) *d,l*-Campheryl-carbinol-*d*-Campheryliden-essigsäure	0,8948	+5,96°	+66,61°	+249,29°

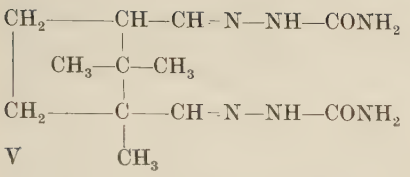
Wir möchten Fräulein Dr. *Margrit Schaerer* für ihre ausgezeichnete, unermüdliche Mithilfe bei der Durchführung der optischen Messungen unsern herzlichen Dank aussprechen.

1,2,2-Trimethyl-cyclopentan-dialdehyd-1,3: „Camphocean-dialdehyd".

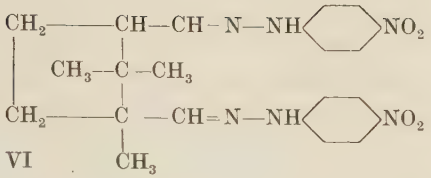
In der Reihe der einfacheren Abbauprodukte des Camphers fehlte bisher noch der der Camphersäure entsprechende Dialdehyd, der 1,3-Camphocean-dialdehyd IV. Es gelang mir, diesen Körper auf folgendem Wege, ausgehend vom Campherchinon I, über den Oxycampher II (dargestellt nach *Bredt* und *Ahrens*[1])), das Campherglykol III (erhalten nach *O. Manasse*[2])) und Oxydation dieses letzteren mit Blei(IV)-acetat leicht darzustellen:



[1]) J. pr. [2] **112**, 285 (1925). [2]) B. **35**, 3823 (1902).



V



VI

Zur Charakterisierung wurden das Di-semicarbazon V und das Di-p-nitrophenylhydrazon VI dargestellt.

Mit diesem Aldehyd, dem „Camphocean-dialdehyd“[1]), ist ein interessanter Körper leicht zugänglich geworden. Aus äusseren Gründen musste ich leider auf die Ausführung weiterer Reaktionen mit dem neuen, optisch aktiven Aldehyd verzichten. Eine Reihe interessanter Verbindungen ist, ausgehend vom Camphocean-dialdehyd zu erwarten.

Über die sterische Einheitlichkeit des von mir dargestellten Körpers kann ich vorläufig nichts aussagen. Der Camphocean-dialdehyd kann theoretisch wie die Camphersäure vier aktive Formen bilden[2]).

Experimenteller Teil.

Darstellung von Camphocean-dialdehyd.

In einem Dreihalskölbchen mit gut wirkendem Rührer und Thermometer wurden 25 g Campherglykol in 150 cm³ absolutem Benzol und 15 cm³ Eisessig gelöst. Unter starkem Rühren wurde Bleitetracetat eingetragen, die Temperatur steigt rasch. Innerhalb 45 Minuten wurden 71,6 g reines Bleitetracetat (10 % Überschuss) so eingetragen, dass die Temperatur zwischen 35° und 40° blieb. Dann wurde noch eine Stunde bei Zimmertemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich reichlich Blei(II)-acetat ausgeschieden hatte, wurde mit 200 cm³ Äther versetzt und viermal mit Wasser, viermal mit Bicarbonatlösung und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bis 120° unter 12 mm wurden 4 g Vorlauf aufgefangen, der nicht weiter untersucht wurde. Dann wurden 16 g (63 % der Theorie) Aldehyd erhalten, der in der Vorlage sofort erstarrte. Sdp. 120—122° unter 12 mm. Zurück blieb ein hellbrauner, harziger Rückstand, anscheinend Polymerisationsprodukte. Zur Analyse und Polarisa-

[1]) Zur Nomenklatur vgl. *J. Bredt*, A. **299**, 162 (1898).

[2]) Die Konstitution dieses Aldehydes ist noch nicht ganz sicher, es fehlt z. B. noch eine Oxydation zur Camphersäure. Versuche mit Silberoxyd gaben kein befriedigendes Resultat. Die Arbeit wurde durch den Krieg unterbrochen, wir bringen deshalb, da sie jetzt voraussichtlich nur langsam wird fortgesetzt werden können, diese vorläufige Mitteilung, um uns die ungestörte Weiterarbeit zu sichern. *H. Rupe.*

tion wurde der Camphocean-dialdehyd noch zweimal im Vakuum destilliert. Er bildete dann eine farblose, wachsartige Masse, von campherähnlicher, weicher Struktur. Smp. 97° (unscharf). Geruch angenehm, typisch terpenartig.

Die Ausbeute lässt sich wahrscheinlich noch verbessern.

4,759 mg Subst. gaben 12,405 mg CO_2 und 4,15 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,37 H 9,59%

Gef. „ 71,09 „ 9,76%

Polarisation.

10-proz. Benzollösung, Dezimeterrohr.

$d_4^{20} = 0{,}8925$

α_C^{20}	α_{Ca}^{20}	α_D^{20}	α_{Hg}^{20}	α_{Cu}^{20}	α_F^{20}
+6,46°	+7,55°	+8,49°	+10,42°	+12,65°	+14,71°
$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_{Ca}^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_{Cu}^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
+72,38°	+84,59°	+95,13°	+116,77°	+141,74°	+164,82°

Di-Semicarbazon.

Fast unlöslich in heissem Alkohol, Essigester, Benzol. Aus Eisessig farblos, mikrokrystallin, Smp. 230° unter Zersetzung.

2,122 mg Subst. gaben 0,550 cm³ N_2 (22°, 750 mm)

$C_{12}H_{22}O_2N_6$ Ber. N 29,78 Gef. N 29,60%

Di-p-nitrophenylhydrazon.

Aus verdünntem Alkohol feine, orangegelbe Nädelchen, Smp. 239°.

2,125 mg Subst. gaben 0,367 cm³ N_2 (24°, 740 mm)

$C_{22}H_{26}O_4N_6$ Ber. N 19,18 Gef. N 19,33%[1])

[1]) Diese Arbeit wurde im Privatlaboratorium von Prof. *H. Rupe* ausgeführt. Ich danke meinem verehrten Chef für das grosse Interesse, das er dieser Untersuchung entgegenbrachte.

Curriculum vitae.

Am 19. Januar 1915 wurde ich, Franz Jakob Häfliger, in Basel geboren als Sohn des Alois Häfliger, Staatsbeamter, und seiner Gattin Theresia geb. Muri. Ich besuchte in Basel die Primarschule, die Untere Realschule und das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium, wo ich im Frühling 1933 das Maturitätszeugnis erhielt. Ich immatrikulierte mich hierauf an der Universität Basel.

Zuerst arbeitete ich in der anorganischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. F. Fichter, vor dem ich Ende Juni 1935 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie bestand. Im Wintersemester 1934/35 und Sommersemester 1935 war ich Vorlesungsassistent für analytische und anorganische Experimentalchemie. Im Herbst 1935 begann ich in der organischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe zu arbeiten, bei dem ich im Sommersemester 1936 den Posten des Vorlesungsassistenten für Stereochemie und organische Synthesen versah. Nach bestandenem Vorexamen in organischer Chemie begann ich im Oktober 1936 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die im November 1939 während eines Urlaubs vom Aktivdienst ihren Abschluss fand. Vom Frühjahr 1937 bis Herbst 1939 war ich als Privatassistent bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe tätig. Während dieser Zeit arbeitete ich noch über die Einwirkung von Diazomethan auf Campherchinon und über den Campheraldehyd. Infolge des aktiven Militärdienstes konnten diese Arbeiten bis jetzt leider nicht abgeschlossen werden.

Meine Teilexamina in Mineralogie (April 1936), physikalischer Chemie (Mai 1938) und Physik (Juni 1939) bestand ich bei den Herren Professoren Dr. M. Reinhard, Dr. A. L. Bernoulli, Dr. A. Hagenbach.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

E. Baer, A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, R. Flatt, A. Hagenbach, E. Miescher, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, M. Wehrli. Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Besonders aber gilt mein bleibender Dank meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, für das mir stets erwiesene Wohlwollen sowie die wertvollen Anregungen und Ratschläge, die er mir während meiner Assistentenzeit in erhöhtem Masse zukommen liess.